

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 06 JUL 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 26 211.3

Anmeldetag: 11. Juni 2003

Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH, 65929 Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Heterocyclische Farbmittel auf Basis von
Diazabenzisindolen

IPC: C 07 D, C 09 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. März 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wallner

Beschreibung

5 Heterocyclische Farbmittel auf Basis von Diazabenzisindolen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue organische Farbmittel.

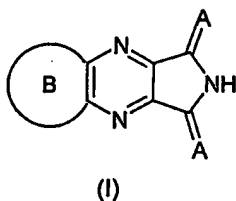
Auf dem Gebiet der Farbpigmente besteht eine ständige Marktnachfrage nach
10 neuen Farbnuancen, die hohe Migrations-, Licht und Lösungsmittlechtheiten, gute
Wärmestabilitäten und eine hohe Färbekraft aufweisen.

In US 4,166,179 werden unter anderem Pigmente beansprucht, die sich von
4,7-Diazaisindol ableiten, eine zusätzliche Benzannellierung am Indolgerüst ist
15 dabei jedoch nicht beschrieben.

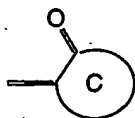
Es bestand die Aufgabe, neue Farbmittel zum Einfärben oder Pigmentieren von
organischen oder anorganischen, hoch- oder niedermolekularen, insbesondere
hochmolekularen organischen Materialien zu finden, die von einfach zugänglichen
20 Zwischenprodukten ausgehen.

Es wurde gefunden, dass diese Aufgabe überraschenderweise durch Verbindungen
der Formel (I) gelöst wird.

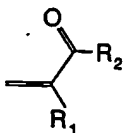
25 Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verbindungen der
allgemeinen Formel (I)



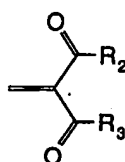
30 worin A eine Gruppe der allgemeinen Formel (II), (III), (IV) oder (V) ist



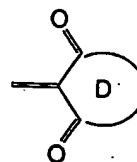
(II)



(III)



(IV)



(V)

worin C und D für eine alicyclische oder heterocyclische Gruppe stehen;

R_1 für CN oder für einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S steht,

- 5 und R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1 - C_{25} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{24} -Aryl, OH, OR_4 oder NR_4R_5 bedeuten, worin R_4 und R_5 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C_1 - C_{25} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch 1, 2, 3 oder 4 Reste Halogen, R^0 , OR^0 , SR^0 , NH_2 , NHR^0 , NR^0_2 , NO_2 , $COOH$, $COOR^0$, $CONH_2$, $CONHR^0$, $CONR^0_2$, CN, SO_3H , $SO_2(OR^0)$, SO_2R^0 , SO_2NHR^0 , $SO_2NR^0_2$ oder
- 10 durch einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S substituiertes C_6 - C_{24} -Aryl oder einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S stehen,

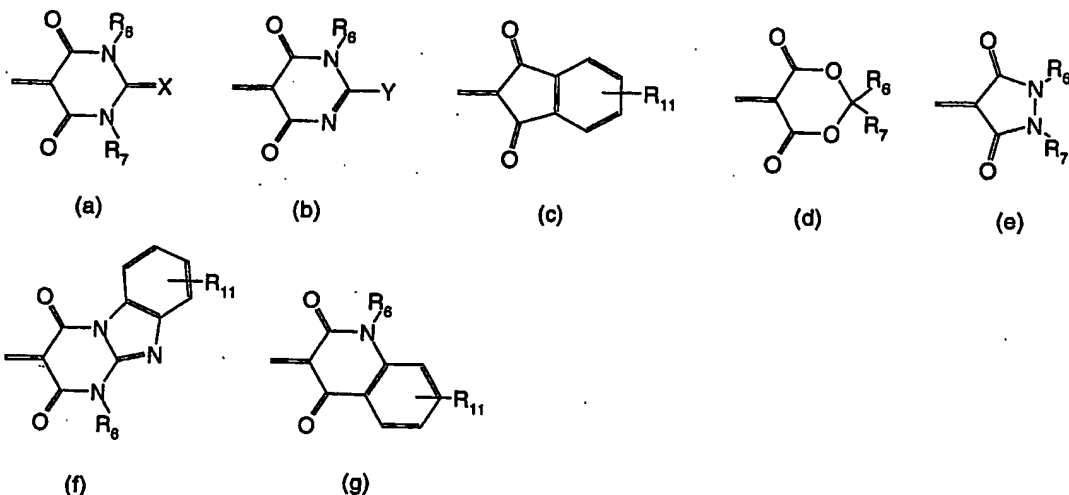
wobei R^0 für C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_6 - C_{24} -Aryl steht;

- 15 und B unsubstituiertes oder 1- bis 4-fach substituiertes ortho- C_6 - C_{18} -Arylen bedeutet, wobei als Substituenten vorzugsweise Halogene, R^0 , OR^0 , SR^0 , NH_2 , NHR^0 , NR^0_2 , NO_2 , $COOH$, $COOR^0$, $CONH_2$, $CONHR^0$, $CONR^0_2$, CN, SO_3H , $SO_2(OR^0)$, SO_2R^0 , SO_2NHR^0 , $SO_2NR^0_2$ oder ein 5- bis 7-gliedriger heteroaromatischer Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S in Betracht kommen.

20

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (I), worin B ortho-Phenylen oder 2,3-Naphthylen ist.

- Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), worin A einen
- 25 zweiwertigen alicyclischen oder heterocyclischen Rest der Formeln (a) bis (g) bedeutet,



wobei R_6 und R_7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{25} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_1 - C_{25} -Alkyl-(C_6 - C_{10} -aryl), einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S, $-(CH_2)_n-COR_8$ oder $-(CH_2)_m-OR_9$, stehen, worin R_8 für Hydroxy, Amino, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach mit Hydroxy oder Amino substituiertes C_1 - C_{25} -Alkoxy, C_1 - C_{25} -Alkylamino, Di-(C_1 - C_{25} -alkyl)-amino, C_1 - C_{25} -Alkyl-(C_6 - C_{10} -aryl)-amino, (C_6 - C_{24} -Aryl)-amino, Di-(C_6 - C_{24} -Aryl)-amino, C_1 - C_{25} -Alkyl-(C_6 - C_{10} -aryl)-amino, oder C_2 - C_{24} -Alkenyloxy steht, und R_9 für Wasserstoff oder $-CO-(C_1$ - C_{25} -Alkyl) steht, und n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 6, bevorzugt 1 bis 4, stehen, und worin in R_6 , R_7 , R_8 und R_9 eine C-C-Einheit auch durch eine Ethereinheit C-O-C ersetzt sein kann,

X für $=O$, $=S$ oder $=NR_{10}$ steht, worin R_{10} eine der Bedeutungen von R_6 hat, Y für Wasserstoff, R_7 , OR_7 , SR_7 , $NHCN$ oder NR_7R_{10} steht, und R_{11} Wasserstoff, Halogen, CN, R_7 , OR_7 , SR_7 , NR_7R_{10} , NO_2 , $SO_2(OR_7)$, SO_2R_7 , SO_2NHR_7 , $SO_2N(R_7)_2$ oder $PO_2(OR_7)$ bedeutet.

R_6 und R_7 sind besonders bevorzugt Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, Benzyl, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, Hydroxycarbonyl- C_0 - C_6 -alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxycarbonyl- C_0 - C_6 -alkyl, Aminocarbonyl- C_0 - C_6 -alkyl, C_1 - C_{18} -Alkylaminocarbonyl- C_0 - C_6 -alkyl, C_6 - C_{10} -

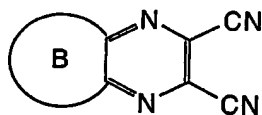
Arylamincarbonyl-C₀-C₆-alkyl, Di(C₁-C₁₈-alkyl)-aminocarbonyl-C₀-C₆-alkyl, C₁-C₁₈-Alkyl-C₆-C₁₀-arylamincarbonyl-C₀-C₆-alkyl und Di(C₆-C₁₀-aryl)-aminocarbonyl-C₀-C₆-alkyl.

- 5 R₈ ist besonders bevorzugt Hydroxy, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₁-C₁₈-Alkylamino, Di(C₁-C₁₈-alkyl)-amino, Benzylamino, C₆-C₁₀-Arylamino, Di(C₆-C₁₀-aryl)-amino oder (C₂-C₁₈)-Alkenyloxy.

- 10 R₁₁ ist besonders bevorzugt Wasserstoff, Cl, Br, C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, Benzyl, C₆-C₁₀-Aryl, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₁-C₁₈-Alkylthio, C₆-C₁₀-Arylthio, C₁-C₁₈-Alkylamino, C₆-C₁₀-Arylamino, Di(C₁-C₁₈-alkyl)-amino, C₁-C₁₈-Alkyl-(C₆-C₁₀-aryl)-amino, Di(C₆-C₁₀-aryl)-amino, SO₃H, C₁-C₁₈-Alkoxysulfonyl, C₁-C₁₈-Alkylsulfonyl, C₁-C₁₈-alkylaminosulfonyl und Di(C₁-C₁₈-alkyl)-aminosulfonyl.

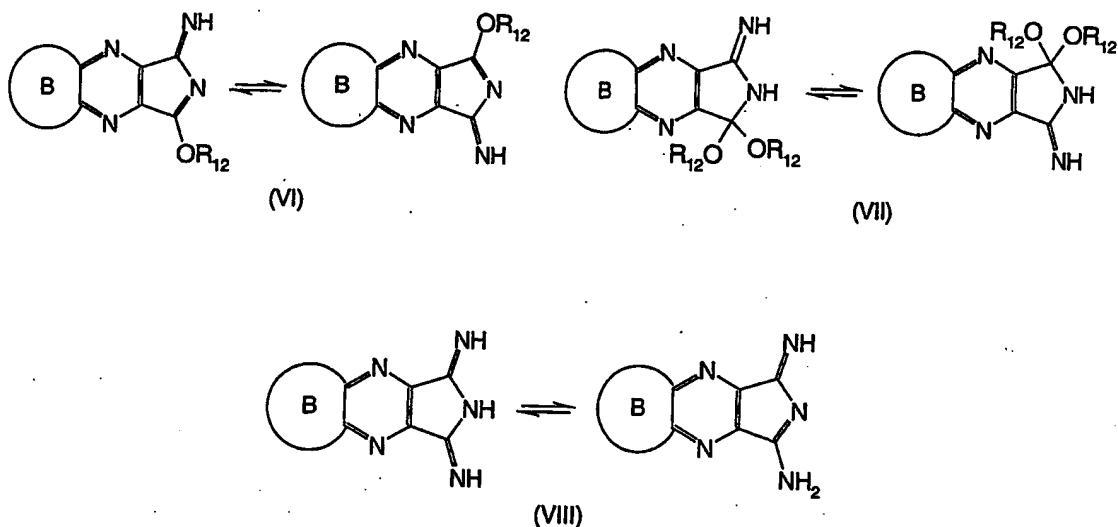
15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) durch Umsetzung eines 2,3-Dicyanochinoxalins der Formel (XIV)



(XIV)

- mit insgesamt mindestens 2 Äquivalenten Ammoniak und/oder Alkoholaten MOR₁₂, worin M Natrium oder Kalium bedeutet, wie z.B. Natriummethylat, Natriumethylat, Natriumamylat, Kaliummethylat oder Kalium-*tert.*-butylat, zu di- oder
- 25 monoiminosubstituierten Diazabenzisindolen, die 0 bis 2 Alkoxy substituenten tragen, beispielhaft repräsentiert durch Verbindungen der Formeln (VI), (VII) oder (VIII),



5

worin R_{12} für C_1 - C_{18} -Alkyl oder $-(CH_2)_m-OH$ steht und m eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 bedeutet, und eine C-C-Einheit auch durch eine Ethereinheit C-O-C ersetzt werden kann,

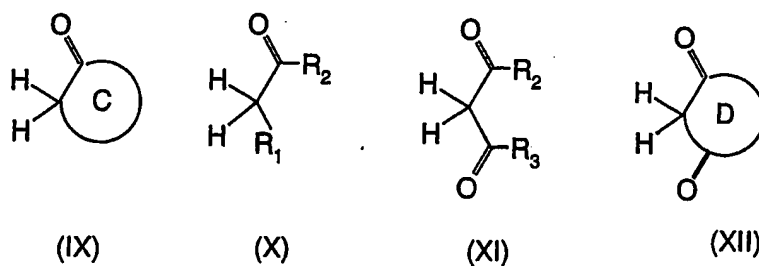
in einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch unter basischen bis neutralen

- 10 Bedingungen bei einer Temperatur von -20 bis 120°C , bevorzugt 0 bis 100°C , besonders bevorzugt 20 bis 80°C ,

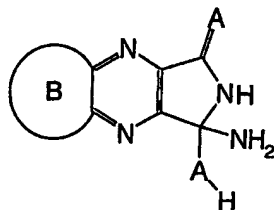
die anschließend nach Zwischenisolierung oder ohne zwischenisoliert zu werden in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unter neutralen bis sauren Bedingungen, vorzugsweise in Gegenwart einer organischen Säure, wie z.B.

- 15 Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, oder einer anorganischen Säure, wie z.B. Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure, und zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 10 bis 250°C , insbesondere 20 bis 200°C , besonders bevorzugt 30 bis 150°C , mit mindestens 2 Äquivalenten einer Verbindung der Formeln (IX), (X), (XI) oder (XII)

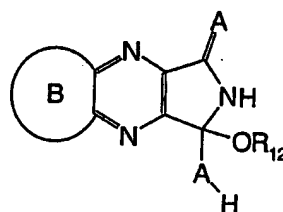
20



worin C, D, R₁, R₂ und R₃ wie vorstehend definiert sind,
zu einem weiteren Zwischenprodukt der allgemeinen Formel (XIIIa) oder (XIIIb)
umgesetzt werden



(XIIIa)



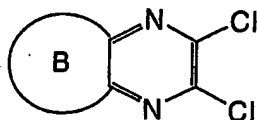
(XIIIb)

von dem anschließend ein Mol Ammoniak oder HOR₁₂ eliminiert wird.

Die Eliminierung von Ammoniak und/oder HOR₁₂ zu den erfindungsgemässen

- 10 Verbindungen der Formel (I) erfolgt zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von -30 bis 250°C, bevorzugt -20 bis 200°C, besonders bevorzugt 0 bis 150°C, vorzugsweise in Gegenwart eines Lösemittels wie Wasser, Methanol, Ethanol, Glykolen, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Toluol, sowie besonders bevorzugt in Gegenwart einer organischen Säure, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure oder
- 15 Propionsäure, oder in Gegenwart einer anorganischen Säure, wie z.B. Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure.

2,3-Dicyanochinoxaline der Formel (XIV) können gemäß Liebigs Ann. Chem. 1981, 2, Seiten 333-341, durch Umsetzung von entsprechenden 2,3-Dichlorchinoxallinen der Formel (XV)



(XV)

mit mindestens der zweifachen molaren Menge Tetraethylammoniumcyanid in DMSO hergestellt werden.

- 25 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass auch ein Cyanid eines Hauptgruppen- oder Überganggruppenmetalls in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators bei erhöhten Temperaturen

eingesetzt werden kann. Bevorzugt sind Cyanide eines Alkali- oder Erdalkalimetalls, CuCN , $\text{Zn}(\text{CN})_2$ oder $\text{Fe}(\text{CN})_2$, vorzugsweise Natriumcyanid. Vorzugsweise geschieht die Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen

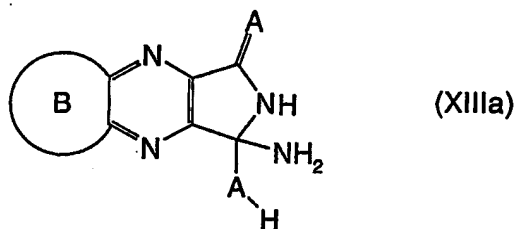
Formel (XV) in einem organischen Lösungsmittel, das eine hohe

- 5 Dielektrizitätskonstante aufweist, wie zum Beispiel DMSO, DMF, Dimethylacetamid, NMP, Acetonitril, Sulfolan und Dioxolan, bevorzugt DMSO und NMP, insbesondere DMSO, in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators, ausgewählt aus der Gruppe der quaternären Alkylammoniumsalze, insbesondere quaternäre Alkylammoniumhalogenide, wie beispielsweise Distearyltrimethylammoniumchlorid, Trimethylbenzylammoniumbromid oder Tetrabutylammoniumchlorid, bei
- 10 Temperaturen von 0 bis 150°C , insbesondere bei 10 bis 100°C , vorzugsweise bei 20 bis 80°C .

Der Vorteil des neuen Verfahrens liegt darin, dass von dem preisgünstigeren und im Gegensatz zum organischen Cyanid weniger hygroskopischen Natriumcyanid, das

- 15 zudem eine deutlich geringere Toxizität aufweist, ausgegangen werden kann, und dass der Phasentransferkatalysator in unterstöchiometrischer molarer Menge, bevorzugt in 0,01 bis 0,9 fache molarer Menge, bezogen auf das Ausgangsprodukt der Formel (XV), eingesetzt werden kann.

- 20 Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren ein Zwischenprodukt der allgemeinen Formel (XIIIa),



Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden zum Einfärben

- 25 oder Pigmentieren von organischen oder anorganischen, hoch- oder niedermolekularen, insbesondere hochmolekularen organischen Materialien verwendet.

Je nach Art ihrer Substituenten und des zu färbenden hochmolekularen organischen Materials können die erfindungsgemäßen Verbindungen als polymerlösliche Farbstoffe oder als Pigmente verwendet werden. Im letzteren Fall ist es vorteilhaft, die bei der Synthese anfallenden Produkte (Rohpigmente) durch Nachbehandlung in organischen Lösungsmitteln, in denen die Pigmente selbst nicht gelöst werden, und bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise bei 60 bis 200°C, insbesondere bei 70 bis 150°C, vorzugsweise bei 75 bis 100°C, in eine feindisperse Form mit oft weiter verbesserten Pigmenteigenschaften zu überführen. Die Nachbehandlung wird vorzugsweise mit einer Mahl- oder Knetoperation kombiniert.

10

Die erfindungsgemäßen Farbmittel eignen sich ausgezeichnet zum Färben von hochmolekularen Materialien, die organischer oder anorganischer Natur sein können, und Kunststoffe und/oder Naturstoffe bedeuten. Es kann sich zum Beispiel um Naturharze, trocknende Öle, Kautschuk oder Casein handeln. Es kann sich aber auch um abgewandelte Naturstoffe handeln, wie beispielsweise Chlorkautschuk, ölmodifizierte Alkydharze, Viskose, Cellulosederivate, wie Celluloseester oder Celluloseether, und insbesondere um vollsynthetische organische Polymere (Kunststoffe), die durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition erhalten werden können. Aus der Klasse der durch Polymerisation hergestellten Kunststoffe seien besonders folgende genannt: Polyolefine, wie zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, und substituierte Polyolefine, wie beispielsweise Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylacetale, Polyacrylnitril, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäureester oder Polybutadien, sowie Copolymerisate davon.

25

Aus der Klasse der durch Polyaddition und Polykondensation hergestellten Kunststoffe seien genannt: Polyester, Polyamide, Polyimide, Polycarbonate, Polyurethane, Polyether, Polyacetale, sowie die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen (Phenoplaste) und die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff, Thioharnstoff und Melamin (Aminoplaste). Weiterhin

30

kann es sich auch um Silikone oder Silikonharze handeln.

Solche hochmolekularen Materialien können einzeln oder in Gemischen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen vorliegen. Sie können auch in Form ihrer Monomeren oder im polymerisierten Zustand in gelöster

Form als Filmbildner oder Bindemittel für Lacke oder Druckfarben vorliegen, wie Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharze, Melaminharze und Formaldehydharze oder Acrylharze.

- 5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich demzufolge als Farbmittel in Anstrichfarben auf öligem oder wässriger Grundlage, in Lacken verschiedener Art, Tarnfarben, zum Spinnfärben, zum Massefärben oder Pigmentieren von Kunststoffen, in Druckfarben für das graphische Gewerbe, wie zum Beispiel im Papier-, Textil- oder Dekorationsdruck, und in der Papiermassefärbung, zur
- 10 Herstellung von Tinten, Ink-Jet Tinten auf wässriger oder nichtwässriger Basis, Mikroemulsionstinten und Tinten, die nach dem Hot-melt Verfahren arbeiten.

- Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie z.B. Ein- oder
- 15 Zweikomponentenpulvertönern (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Latextoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner.

- Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und
- 20 Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

25

- Desweiteren sind die erfindungsgemäßen Verbindungen geeignet als Farbmittel in Pulvern und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial,
- 30 Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung.

So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate,

- 5 Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Verbindungen als Farbmittel in Tinten, vorzugsweise Ink-Jet Tinten, wie z.B. auf wäßriger oder nichtwäßriger Basis,

- 10 Mikroemulsionstinten sowie in solchen Tinten, die nach dem hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.

Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet) einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen.

- 15 Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler). Mikroemulsionstinten enthalten 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindung.

20

"Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer erfindungsgemäßer Verbindungen, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.

- 25 Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Hot-Melt Ink-Jet-Tinten bestehen z.B. im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen.

- 30 Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als "Farbstofflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein.

- Außerdem sind die erfindungsgemäßen Verbindungen auch geeignet als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die additive wie für die subtraktive Farberzeugung, sowie als Farbmittel für elektronische Tinten („electronic inks“ bzw „e-inks“) oder „electronic paper“(„e-paper“); letztere sind beispielsweise beschrieben in S.Maeda ,K.Gocho,
- 5 M.Omadani, „Electrical Twisting Sticks in a Transparent Tube“, Proceedings of the international Congress of Imaging Science 2002, Tokyo Mai 13-17,2002, S. 507-508.

- Des weiteren eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen als Farbmittel in Kosmetik, zur Einfärbung von Saatgut und zur Einfärbung von Mineralölen,
- 10 Schmierfetten und Wachsen.

- Je nach Art der Substituenten der erfindungsgemäßen Verbindungen, zeichnen sich die erhaltenen Färbungen durch gute Hitze-, Licht- und Wetterechtheit, Chemikalienbeständigkeit und die sehr guten applikatorischen Eigenschaften, z.B.
- 15 Kristallisierbarkeit und Dispergierechtheit und insbesondere durch ihre Migrier-, Ausblüh-, Überlackier- und Lösungsmittellechtheit aus. Die als polymerlösliche Farbstoffe eingesetzten Verbindungen weisen naturgemäß nur eine geringe oder eingeschränkte Lösungsmittellechtheit auf.

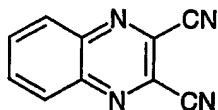
- 20 Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet eine Zusammensetzung, enthaltend ein organisches oder anorganisches, hochmolekulares oder niedermolekulares, insbesondere hochmolekulares organisches Material, und mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung in einer färberisch wirksamen Menge, in der Regel im Bereich von 0,005 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen
- 25 auf das organische oder anorganische Material.

Beispiele

Zwischenprodukte

5 Beispiel A: 2,3-Dicyanochinoxalin

Ein Gemisch aus 10,0 g 2,3-Dichlorchinoxalin, 5,40 g Natriumcyanid und 9,32 g Benzyltrimethylammoniumchlorid wird in 500 ml DMSO 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unter intensiver Rührung wird das Reaktionsgemisch auf 1000 ml Eiswasser gegossen, 1 Stunde gerührt, abgesaugt und mit Wasser
 10 gewaschen. Nach Trocknen bei 60°C werden 8,03 g (89 % d.Th.) hellgrauer Kristalle folgender Formel erhalten

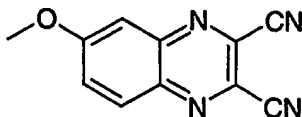


MS (m/e): 181 [M+H]⁺, 203 [M+Na]⁺

15 ¹H-NMR (DMSO): 8.34 (m, 2H), 8.23 (m, 2H)

Beispiel B: 2,3-Dicyano-6-methoxychinoxalin

Ein Gemisch aus 31,1 g 2,3-Dichlor-6-methoxychinoxalin, 14,7 g Natriumcyanid und 2,79 g Benzyltrimethylammoniumchlorid wird in 210 ml DMSO 48 Stunden bei
 20 Raumtemperatur gerührt. Unter intensiver Rührung wird das Reaktionsgemisch auf 520 ml Eiswasser gegossen, 1 Stunde gerührt, abgesaugt und mit Wasser
 gewaschen. Nach Trocknen bei 40°C werden 23,8 g (83 % d.Th.) hellgrauer Kristalle
 folgender Formel erhalten



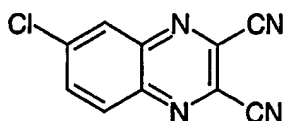
25

MS (m/e): 211 [M+H]⁺, 233 [M+Na]⁺

¹H-NMR (DMSO): 8.21 (d, 1H), 7.83 (dd, 1H), 7.68 (d, 1H), 4.02 (s, 3H)

Beispiel C: 6-Chlor-2,3-dicyano-chinoxalin

- Ein Gemisch aus 11,7 g 2,3,6-Trichlorchinoxalin, 5,39 g Natriumcyanid und 2,04 g Benzyltrimethylammoniumchlorid wird in 200 ml DMSO 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unter intensiver Rührung wird das Reaktionsgemisch auf 520 ml Eiswasser gegossen, 1 Stunde gerührt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen bei 40°C werden 8,12 g (76 % d.Th.) eines grauen Pulvers einer Verbindung folgender Formel erhalten



10

MS (m/e): 215 [M+H]⁺, 237 [M+Na]⁺

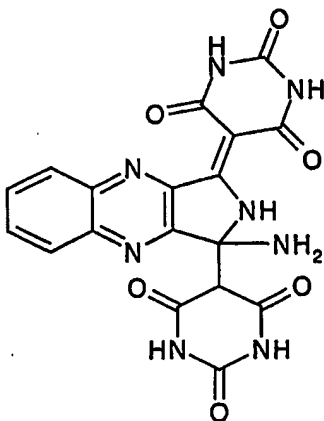
H-NMR (DMSO): 8.53 (d, 1H), 8.37 (d, 1H), 8.26 (dd, 1H)

15

Beispiel D: 1-Amino-1-(2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yl)-3-(2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-4,9-diazabenzof[f]isoindol

20

Zu einer Suspension von 175 g 2,3-Dicyanochinoxalin in 1700 ml Methanol werden bei 10°C 23,0 g Natriummethylatlösung (30 % in Methanol) getropft und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit 3500 ml Methanol verdünnt und nach Zugabe von 52,2 g Eisessig und 261 g Barbitursäure 6 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Methanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 154 g (84 % d.Th.) eines hellbraunen Pulvers der folgenden Formel erhalten

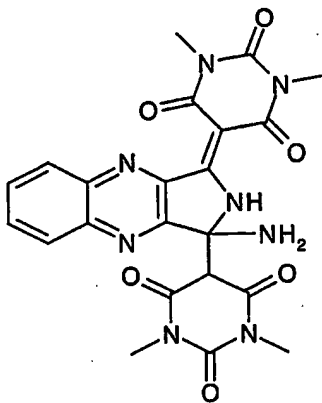


Schmelzpunkt: $>300^{\circ}\text{C}$

MS (m/e): 437 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$, 459 $[\text{M}+\text{Na}]^{+}$

Beispiel E: 1-Amino-1-(1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yl)-3-(1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-4,9-diazabenzof[*f*]isoindol

Zu einer Suspension von 22,8 g 2,3-Dicyanochinoxalin in 180 ml Methanol werden bei 10°C 3,0 g Natriummethylatlösung (30 % in Methanol) getropft und 16h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit 200 ml Methanol verdünnt und nach Zugabe von 6,8 g Eisessig und 41,6 g 1,3-Dimethylbarbitursäure 6 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Methanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 33,3 g (54 % d.Th.) eines beige-braunen Pulvers der folgenden Formel erhalten



15

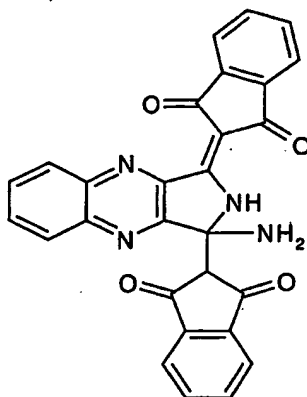
Schmelzpunkt: $>300^{\circ}\text{C}$

MS (m/e): 493 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$, 515 $[\text{M}+\text{Na}]^{+}$

Beispiel F: 1-Amino-1-(1,3-dioxoindan-2-yl)-3-(1,3-dioxoindan-2-yliden)-4,9-diazabenzof[*f*]isoindol

Zu einer Suspension von 17,5 g 2,3-Dicyanochinoxalin in 170 ml Methanol werden bei 10°C 2,3 g Natriummethylatlösung (30 % in Methanol) getropft und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit 360 ml Methanol verdünnt und nach Zugabe von 5,2 g Eisessig und 29,8 g 1,3-Dioxoindan 6 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Methanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 31,5 g

(69 % d.Th.) eines braunen Pulvers der folgenden Formel erhalten



Schmelzpunkt: >300°C

MS (m/e): 473 [M+H]⁺, 495 [M+Na]⁺

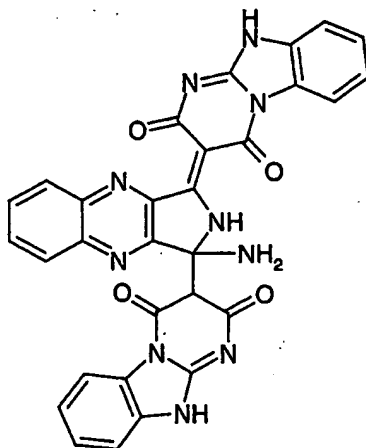
Beispiel G: 1-Amino-1-(2,4-dioxo-10H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-3-yl)-3-(2,4-dioxo-10H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-3-yliden)-4,9-diazabenzof[7]isoindol

10

Zu einer Suspension von 10,0 g 2,3-Dicyanochinoxalin in 100 ml Methanol werden bei 10°C 1,1 g Natriummethylatlösung (30 % in Methanol) getropft und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit 200 ml Methanol verdünnt und nach Zugabe von 2,5 g Eisessig und 23,5 g 1H-Benz[4,5]-imidazo[1,2-a]-pyrimidin-2,4-dion 6 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf

15

Raumtemperatur filtriert, mit Methanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 25,9 g (80 % d.Th.) eines hellbraunen Pulvers der folgenden Formel erhalten



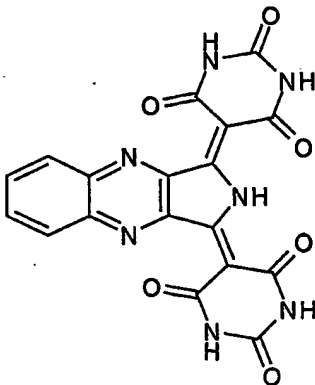
Schmelzpunkt: $>300^{\circ}\text{C}$

MS (m/e): 583 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$, 605 $[\text{M}+\text{Na}]^{+}$

Farbmittel

Beispiel 1: 1,3-Bis-(2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-4,9-diazabenzof[7]isoindol

- 10 137 g 1-Amino-1-(2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yl)-3-(2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-4,9-diazabenzof[7]isoindol werden 30 min bei Raumtemperatur in 2060 ml Schwefelsäure (80 %) gerührt. Diese Lösung wird innerhalb von 15 min gleichmäßig unter Rühren in 4900 ml Wasser (20°C) getropft und weitere 30 min stehen gelassen. Die Suspension wird filtriert, mit Wasser neutral gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 129 g (98 % d.Th.) einer gelben Verbindung der folgenden Formel erhalten



Schmelzpunkt: $>300^{\circ}\text{C}$

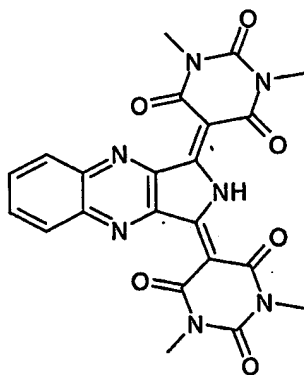
MS (m/e): 420 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$, 442 $[\text{M}+\text{Na}]^{+}$

Beispiel 2: 1,3-Bis-(1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-4,9-diazabenzof[*f*]isoindol

5

24 g 1-Amino-1-(1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yl)-3-(1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-4,9-diazabenzof[*f*]isoindol werden 30 min bei Raumtemperatur in 480 ml konz. Schwefelsäure gerührt. Diese Lösung wird innerhalb von 15 min gleichmäßig unter Rühren in 4800 ml Wasser getropft und weitere 30 min stehen gelassen. Die Suspension wird filtriert, mit Wasser neutral gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 16,7 g (72 % d.Th.) einer gelben Verbindung der folgenden Formel erhalten

10



15

Schmelzpunkt: $>300^{\circ}\text{C}$

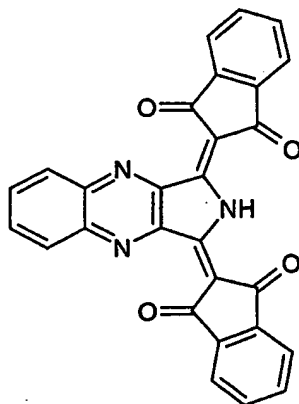
MS (m/e): 476 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$, 498 $[\text{M}+\text{Na}]^{+}$

Beispiel 3: 1,3-Bis-(1,3-dioxoindan-2-yliden)-4,9-diazabenzof[*f*]isoindol

20

5,0 g 1-Amino-1-(1,3-dioxoindan-2-yl)-3-(1,3-dioxoindan-2-yliden)-4,9-diazabenzof[*f*]isoindol werden 30 min bei Raumtemperatur in 75 ml konz. Schwefelsäure gerührt. Diese Lösung wird innerhalb von 15 min gleichmäßig unter Rühren in 180 ml Wasser getropft und weitere 30 min stehen gelassen. Die Suspension wird filtriert, mit Wasser neutral gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 4,49 g (93 % d.Th.) einer rotstichig gelben Verbindung der folgenden Formel erhalten

25



Schmelzpunkt: >300°C

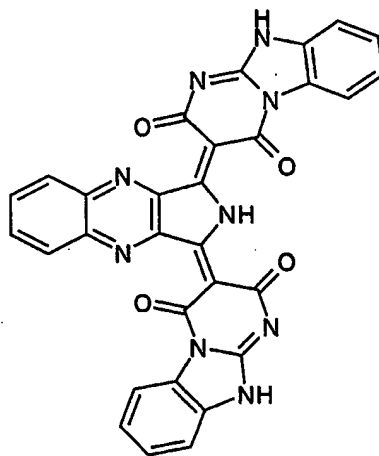
MS (m/e): 476 [M+H]⁺, 498 [M+Na]⁺

Beispiel 4: 1,3-Bis-(2,4-dioxo-10H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-3-yliden)-4,9-diazabenzof[7]isoindol

5,0 g 1-Amino-1-(2,4-dioxo-10H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-3-yl)-3-(2,4-dioxo-10H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-3-yliden)-4,9-diazabenzof[7]isoindol

10 werden 30 min bei Raumtemperatur in 75 ml konz. Schwefelsäure gerührt. Diese Lösung wird innerhalb von 15 min gleichmäßig unter Rühren in 180 ml Wasser getropft und weitere 30 min stehen gelassen. Die Suspension wird filtriert, mit Wasser neutral gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 4,14 g (85 % d.Th.) einer gelbstichig braunen Verbindung der folgenden Formel erhalten

15



Schmelzpunkt: $>300^{\circ}\text{C}$

MS (m/e): 566 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$, 588 $[\text{M}+\text{Na}]^{+}$

Anwendungsbeispiele

5

Zur Beurteilung der Eigenschaften der nach der Erfindung hergestellten Pigmente auf dem Lacksektor wurden aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein aromatenhaltiger Alkydmelaminharzlack (AM) auf Basis eines mittelöligen Alkydharzes und eines butanolveretherten Melaminharzes, sowie ein aromatenfreier lufttrocknender Alkydharzlack (LA) auf Basis eines langöligen Sojaalkydharzes ausgewählt.

10

Anwendungsbeispiel 1:

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 1 in AM-Lack ergibt farbstarke, im

15

Vollton und in der Aufhellung grünstichig gelbe Lackierungen.

Anwendungsbeispiel 2:

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 2 in LA-Lack ergibt farbstarke, im Vollton und in der Aufhellung rotstichig gelbe Lackierungen.

20

Anwendungsbeispiel 3:

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 3 in LA-Lack ergibt farbstarke, im Vollton und in der Aufhellung rotstichig gelbe Lackierungen.

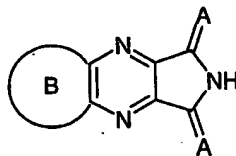
25

Anwendungsbeispiel 4:

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 4 in LA-Lack ergibt im Vollton und in der Aufhellung rotstichig gelbe Lackierungen.

Patentansprüche:

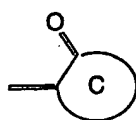
1. Verbindung der allgemeinen Formel (I)



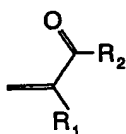
(I)

5

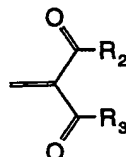
worin A eine Gruppe der allgemeinen Formel (II), (III), (IV) oder (V) ist



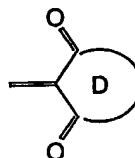
(II)



(III)



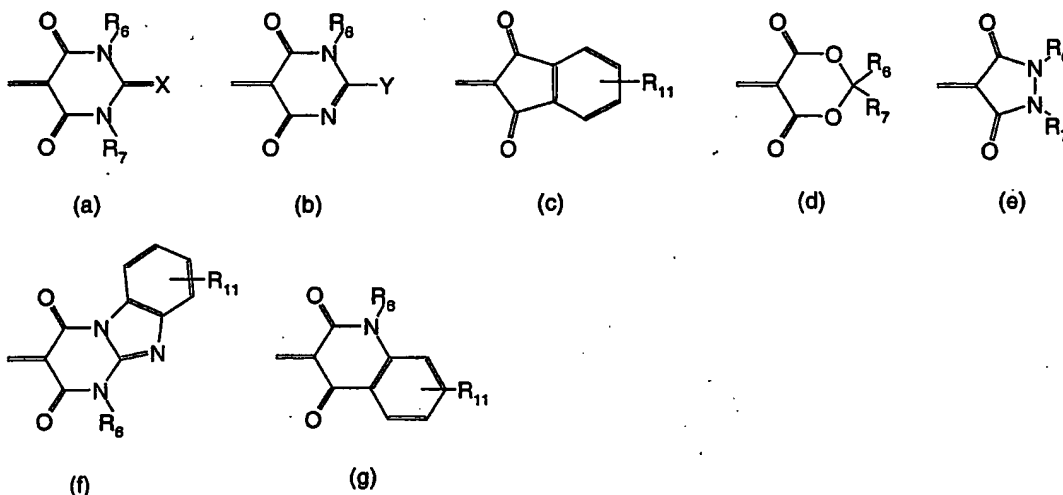
(IV)



(V)

- 10 worin C und D für eine alicyclische oder heterocyclische Gruppe stehen;
 R_1 für CN oder für einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S steht,
 und R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1 - C_{25} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{24} -Aryl, OH, OR_4 oder NR_4R_5 bedeuten, worin R_4 und R_5 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C_1 - C_{25} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch 1, 2, 3 oder 4 Reste Halogen, R^0 , OR^0 , SR^0 , NHR^0 , NR^0_2 , NO_2 , $COOH$, $COOR^0$, $CONH_2$, $CONHR^0$, $CONR^0_2$, CN, SO_3H , $SO_2(OR^0)$, SO_2R^0 , SO_2NHR^0 , $SO_2NR^0_2$ oder durch einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S substituiertes C_6 - C_{24} -Aryl oder einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S stehen,
 20 wobei R^0 für C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_6 - C_{24} -Aryl steht;
 und B unsubstituiertes oder 1- bis 4-fach substituiertes ortho- C_6 - C_{18} -Arylen bedeutet.

2. Verbindung nach Anspruch 1, worin A einen zweiwertigen alicyclischen oder heterocyclischen Rest der Formeln (a) bis (g) bedeutet,



wobei R_6 und R_7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{25} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_1 - C_{25} -Alkyl- $(C_6$ - C_{10} -aryl), einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S, $-(CH_2)_n-COR_8$ oder $-(CH_2)_m-OR_9$, stehen, worin R_8 für Hydroxy, Amino, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach mit Hydroxy oder Amino substituiertes C_1 - C_{25} -Alkoxy, C_1 - C_{25} -Alkylamino, Di- $(C_1$ - C_{25} -alkyl)-amino, C_1 - C_{25} -Alkyl- $(C_6$ - C_{10} -aryl)-amino, $(C_6$ - C_{24} -Aryl)-amino, Di- $(C_6$ - C_{24} -Aryl)-amino, C_1 - C_{25} -Alkyl- $(C_6$ - C_{10} -aryl)-amino, oder C_2 - C_{24} -Alkenyloxy steht, und R_9 für Wasserstoff oder $-CO-(C_1$ - C_{25} -Alkyl) steht, und n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 6 stehen, und worin in R_6 , R_7 , R_8 und R_9 eine C-C-Einheit auch durch eine Ethereinheit C-O-C ersetzt sein kann, X für =O, =S oder =NR₁₀ steht, worin R_{10} eine der Bedeutungen von R_6 hat, Y für Wasserstoff, R_7 , OR₇, SR₇, NHCN oder NR₇R₁₀ steht, und R_{11} Wasserstoff, Halogen, CN, R_7 , OR₇, SR₇, NR₇R₁₀, NO₂, SO₂(OR₇), SO₂R₇, SO₂NHR₇, SO₂N(R₇)₂ oder PO₂(OR₇) bedeutet.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, worin R_6 und R_7 Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, Benzyl, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, Hydroxycarbonyl- C_0 - C_6 -alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy-carbonyl-

C_0 - C_6 -alkyl, Aminocarbonyl- C_0 - C_6 -alkyl, C_1 - C_{18} -Alkylaminocarbonyl- C_0 - C_6 -alkyl, C_6 - C_{10} -Arylaminocarbonyl- C_0 - C_6 -alkyl, Di(C_1 - C_{18} -alkyl)-aminocarbonyl- C_0 - C_6 -alkyl, C_1 - C_{18} -Alkyl- C_6 - C_{10} -arylaminocarbonyl- C_0 - C_6 -alkyl oder Di(C_6 - C_{10} -aryl)-aminocarbonyl- C_0 - C_6 -alkyl bedeuten.

5

4. Verbindung nach Anspruch 2, worin R_8 Hydroxy, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_1 - C_{18} -Alkylamino, Di(C_1 - C_{18} -alkyl)-amino, Benzylamino, C_6 - C_{10} -Arylamino, Di(C_6 - C_{10} -aryl)-amino oder (C_2 - C_{18})-Alkenyloxy bedeutet.

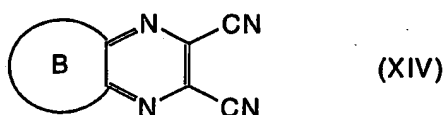
10

5. Verbindung nach Anspruch 2, worin R_{11} Wasserstoff, Cl, Br, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, Benzyl, C_6 - C_{10} -Aryl, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_1 - C_{18} -Alkylthio, C_6 - C_{10} -Arylthio, C_1 - C_{18} -Alkylamino, C_6 - C_{10} -Arylamino, Di(C_1 - C_{18} -alkyl)-amino, C_1 - C_{18} -Alkyl-(C_6 - C_{10} -aryl)-amino, Di(C_6 - C_{10} -aryl)-amino, SO_3H , C_1 - C_{18} -Alkoxysulfonyl, C_1 - C_{18} -Alkylsulfonyl, C_1 - C_{18} -alkylaminosulfonyl oder Di(C_1 - C_{18} -alkyl)-aminosulfonyl bedeutet.

15

6. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, durch Umsetzung eines 2,3-Dicyanochinoxalins der Formel (XIV)

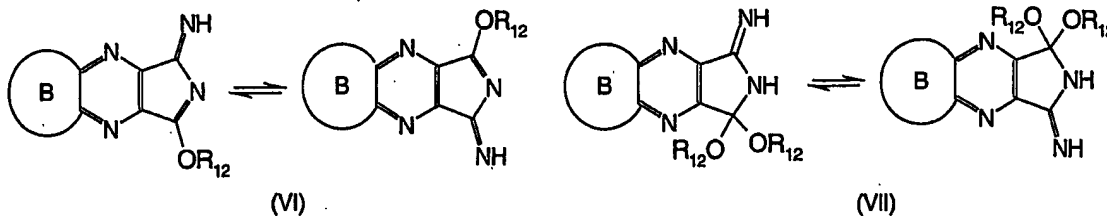
20

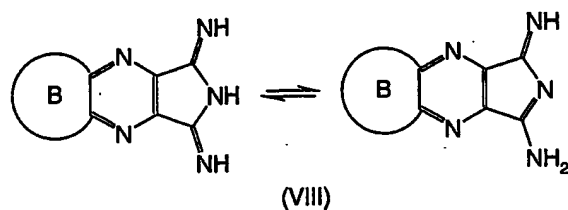


mit insgesamt mindestens 2 Äquivalenten Ammoniak und/oder Alkoholaten MOR_{12} , worin M Natrium oder Kalium bedeutet, zu di- oder monoiminosubstituierten

25

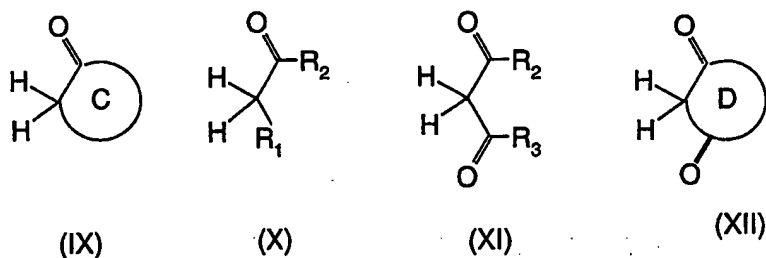
Diazabenzisindolen der Formeln (VI), (VII) oder (VIII),



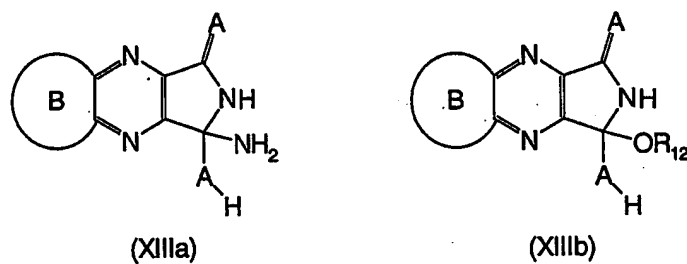


5 worin R_{12} für C_1 - C_{18} -Alkyl oder $-(CH_2)_m-OH$ steht und m eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 bedeutet, und eine C-C- Einheit auch durch eine Etherseinheit C-O-C ersetzt werden kann,

in einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch unter basischen bis neutralen Bedingungen bei einer Temperatur von -20 bis 120°C , die anschließend in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unter neutralen bis sauren Bedingungen, mit mindestens 2 Äquivalenten einer Verbindung der Formeln (IX), (X), (XI) oder (XII)



zu einem weiteren Zwischenprodukt der allgemeinen Formel (XIIIa) oder (XIIIb)

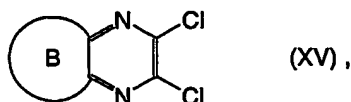


umgesetzt werden,

von dem anschließend ein Mol Ammoniak oder HOR_{12} eliminiert wird.

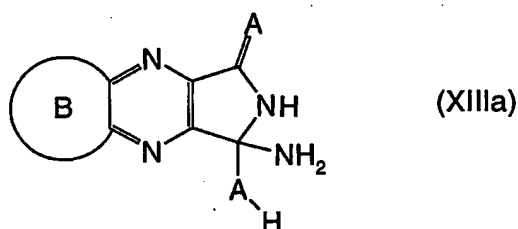
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das

2,3-Dicyanochinoxalin durch Umsetzung von 2,3-Dichlorchinoxalinen der Formel (XV)



- 5 mit einem Cyanid eines Hauptgruppen- oder Überganggruppenmetalls in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators bei erhöhten Temperaturen hergestellt wird.

8. Verbindung der allgemeinen Formel (XIIIa),



worin A und B die in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 genannten Bedeutungen haben.

15

9. Verwendung einer Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zum Einfärben oder Pigmentieren von organischen oder anorganischen, hoch- oder niedermolekularen Materialien.

20

10. Verwendung nach Anspruch 9 als Farbmittel in Anstrichfarben auf öliger oder wässriger Grundlage, in Lacken, Tarnfarben, zum Spinnfärben, zum Massefärben oder Pigmentieren von Kunststoffen, in Druckfarben, in der Papiermassefärbung, für Saatgut, zur Herstellung von Tinten, Ink-Jet Tinten auf wässriger oder nichtwässriger Basis, Mikroemulsionstinten und Tinten, die nach dem Hot-melt Verfahren arbeiten.

25

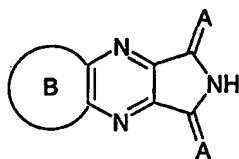
11. Verwendung nach Anspruch 9 als Farbmittel für elektrophotographische Toner und Entwickler, für Farbfilter, für elektronische Tinten, sowie für Pulverlacke.

12. Zusammensetzung, enthaltend ein organisches oder anorganisches, hochmolekulares oder niedermolekulares Material und eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 in einer Menge von 0,005 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das organische oder anorganische Material.

Zusammenfassung

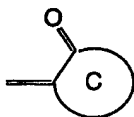
Heterocyclische Farbmittel auf Basis von Diazabenzisindolen

5 Die Erfindung betrifft neue Farbmittel der Formel (I)

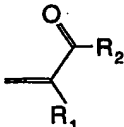


(I)

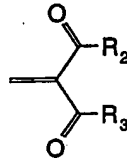
worin A eine Gruppe der allgemeinen Formeln (II), (III), (IV) oder (V) ist, und B ein substituiertes oder unsubstituiertes ortho-C₆-C₁₈-Arylen bedeutet,



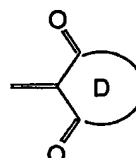
(II)



(III)



(IV)



(V)

worin C und D für eine alicyclische oder heterocyclische Gruppe stehen.